

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 June 2001 (12.06.01)	Applicant's or agent's file reference VTT 112 PCT
International application No. PCT/FI00/00850	Priority date (day/month/year) 30 September 1999 (30.09.99)
International filing date (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)	
Applicant RITSCHKOFF, Anne-Christine et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 25 April 2001 (25.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Leitao
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/089447

Rec'd PCT/PTO 29 MAR 2002

PATENT
0365-0531P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: RITSCHKOFF, Anne-Christine et al. Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: March 29, 2002 Examiner:
For: METHOD OF PROTECTING WOOD

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

March 29, 2002

Sir:

The PTO is requested to use the amended sheets/claims attached hereto (which correspond to Article 19 amendments or to claims attached to the International Preliminary Examination Report (Article 34)) during prosecution of the above-identified national phase PCT application.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. § 1.16 or under 37 C.F.R. § 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By James M. Slattery Reg No 32,334
James M. Slattery, #28,380

JMS/sll
0365-0531P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachments

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference VTT 112 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FI00/00850	International filing date (<i>day/month/year</i>) 02.10.2000	Priority date (<i>day/month/year</i>) 30.09.1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC ₇ B 27 K 3/50, B 27 K 3/52, B 27 K 5/00, B 27 N 7/00		
Applicant Valtion teknillinen tutkimuskeskus et al		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25.04.2001	Date of completion of this report 16.01.2002
Name and mailing address of the IPEA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. 08-667 72 88 Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 1998)	Authorized officer Solveig Gustavsson/EÖ Telephone No. 08-782 25 00

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00850

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

☐ the international application as originally filed

☒ the description:

pages 1-12, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

☒ the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement) under article 19

pages _____, filed with the demand

pages 17-18, filed with the letter of 13.12.2001

☒ the drawings:

pages 1-4, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

☐ the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language English which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

☒ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheet/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2 (c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	<u>1-9</u>	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>1-9</u>	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-9</u>	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

New restricted claims have been filed with the letter of 17 December 2001.

The claimed invention now relates to a method for protecting wood or similar materials with a water-repellent compound selected from siloxane derivatives and fluoroalkyl-polymers in combination with a complexing agent.

EP 682091 A2 reveals surface treatment of wood with a complexing agent and a water-repellent binder. The water-repellent binders are not the same as in the present application.

Treatment with the same type of complexing agents as in the present application is also known from WO 94/22647 A1.

It is known from EP 747183 A2 to impregnate wood with a siloxane derivative that binds in the wood surface and makes it water-repellent.

However, the applicant has shown that treatment with a complexing agent and a siloxane derivative has an advantageous effect compared to treatment with the components separately.

Therefore, claims 1-9 are considered to fulfil the requirements of novelty, inventive step and industrial applicability.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Claims:

1. A method for protecting wood and similar lignocellulose-based materials against decay and molding, **characterized** in that the material is treated with a compound selected from
5 the group of siloxane derivatives and fluoroalkyl polymers, which improves its water-repellence, and with a complexing agent capable of binding transition metals.
2. The method according to claim 1, **characterized** in that the compound improving the water-repellence of the material is used at a rate of approx. $0.1 - 30 \text{ kg/m}^3$ of dry wood.
10
3. The method according to claim 1 or 2, **characterized** in that the amount of complexing agent used is approx. $0.1 - 30 \text{ kg}$, preferably approx. $5 - 20 \text{ kg/m}^3$ of wood.
4. The method according to any of the preceding claims, **characterized** in that the
15 complexing agent used is an organic chelator, in particular an aminopolycarboxylic acid or a salt thereof, a hydroxy acid or a salt thereof, or an organophosphate.
5. The method according to Claim 4, **characterized** in that the complexing agent used is ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA), nitrilotriacetic acid (NTA), n-hydroxyethyl-
20 ethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), diethylenetriaminepenta-acetic acid (DTPA), ethylenediamine-di-(o-hydroxyphenylacetic acid (EDDHDA), diethanolglycine (DEG) or ethanoldiglycine (EDG), or alkali metal salts thereof.
6. The method according to any of the preceding claims, **characterized** in that sawn
25 timber, plywood, chipboards or various wood composites are treated.
7. A wood preservative composition which contains an effective amount of an agent capable of preventing the growth and propagation of micro-organisms, **characterized** in that it contains $0.01 - 30 \%$ by weight of a complexing agent capable of binding transition
30 metals and $0.01 - 40 \%$ by weight of a compound, which improves water-repellence, selected from the group of siloxane derivatives and fluoroalkyl polymers.

8. A lignocellulose-based product treated according to any of Claims 1 – 6.

9. A method for controlling the moisture content of a lignocellulose-based material,
characterized by using a compound, which is selected from the group of siloxane

5 derivatives and fluoroalkyl polymers and which is capable of binding covalently or
polymerizes with the reactive compounds in the cell wall of the lignocellulose-based
material, whereby there forms in the surface structures of the material a water-repellent
film, which prevents water molecules from penetrating into the macrostructure of the
lignocellulose-based material, and combining a treatment with EDTA with this treatment.

10

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
5 April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/23154 A1

(51) International Patent Classification⁷: B27K 3/50, 3/52, 5/00, B27N 7/00

(21) International Application Number: PCT/FI00/00850

(22) International Filing Date: 2 October 2000 (02.10.2000)

(25) Filing Language: Finnish

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
19992103 30 September 1999 (30.09.1999) FI

(71) Applicant (for all designated States except US): VALTION TEKILLINEN TUTKIMUSKESKUS [FI/FI]; Vuorimiehentie 5, FIN-02044 VTT (FI).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RITSCHKOFF, Anne-Christine [FI/FI]; Isonnevantie 6, FIN-00320 Helsinki (FI). MAHLBERG, Riitta [FI/FI]; Laurinmäenkuja 4 C 27, FIN-00440 Helsinki (FI). VIHKARI, Liisa [FI/FI]; Lökkikuja 5 F, FIN-00200 Helsinki (FI).

(74) Agent: SEPPO LAINE OY; Itämerenkatu 3 B, FIN-00180 Helsinki (FI).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KR (utility model), KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- With international search report.
- Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/23154 A1

(54) Title: METHOD OF PROTECTING WOOD

(57) Abstract: The invention relates to a method for protecting wood and similar lignocellulose-based materials against decay and molding, wherein the material is treated with a compound improving its water-repellence and with a complexing agent capable of binding transition metals. With the help of the invention the resistance of the wood material to damage caused by microorganisms can be improved without the use of conventional fungicides. The hydrophobification agent effectively binds the complexing agent to the lignocellulose-based material and prevents it from being leached out.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/089447

JC10 Rec'd PCT/PTO 29 MAR 2002

Method of protecting wood

The present invention relates to the method according to the preamble of Claim 1 for
5 protecting wood against decay, molding and similar non-desirable reactions caused by
microorganisms.

The invention also relates to a method for improving the water repellence of wood, a
product prepared by the method, and its use advantageously for wood preservation and for
10 improving the dimensional stability of wood.

Decay fungi and certain other microorganisms use structural components of wood in their
metabolism. Brown-rot fungi remove cellulose and hemicellulose from wood and white-rot
fungi additionally use the lignin components of wood. Brown rot is characterized by rapid
15 deterioration of the strength properties of wood already at an early stage of decay, before
changes observable by the bare eye. For this reason, among others, brown-rot fungi are in
the boreal climate zones the worst destroyers of wood and wood structures, causing
annually losses of thousands of millions of Finnish marks.

20 Wood is protected chemically against microbes which damage wood. Conventional
preservatives can roughly be divided into three main categories: 1) water-based
impregnants; 2) oil-based impregnants; and 3) creosote oil.

Considerable drawbacks are associated with present-day wood preservatives. They contain
25 wide-spectrum active agents, for which reason their adoption into use presupposes
acceptance by public authorities. The action of the impregnants is based on so-called
overall toxicity targeted at vital metabolic functions, such as cell breathing and the
production of a high-energy compound, ATP, common to all living organisms. Since what
is concerned is compounds with a wide-spectrum biologic effect, the use of present-day
30 wood preservatives is associated with considerable health risks (e.g. carcinogens) and

environmental risks (pollution of soil and watercourses). Furthermore, the EU biocide directive now in force limits the use and development of biocidal compounds.

From FI patent publication 90951 there is known an alternative wood preservation method solving the problems associated with conventional preservation of sawn timber. In the said method, complexing agents are used for binding out of wood at least some of the metals essential for the metabolism of microorganisms. Wood preservation is carried out by impregnating the wood to be treated with a solution of a complexing agent, in a manner known *per se*.

It has been observed that the method effectively inhibits decay caused by decay fungi. Furthermore, a treatment with, for example, EDTA prevents the formation of damage caused by certain wood-destroying insects. However, many complexing agents, such as precisely EDTA, are associated with the disadvantage that the compound washes out.

Efforts have been made to prevent this by various means, but usually with poor results.

The object of the present invention is to eliminate the disadvantages of prior art and to provide a novel method for protecting timber, such as sawn timber, wood composites such as plywood, chipboards and fiberboards, and similar lignocellulose-based products against rotting, molding and similar decay and damage reactions caused by microorganisms.

By the method according to the invention, the penetration of water into the wood structure can be limited by treating the wood with water-repellent compounds. Thus, the invention uses compounds such as siloxane derivatives, acid anhydride derivatives containing a hydrophobic carbon chain, or fluoroalkyl polymers, which are capable at least in part of penetrating also into the cell wall structure of wood and of preventing interaction between hydroxyl groups and water. It would appear that the hydrophobification compound binds covalently or polymerizes with the reactive compounds of the cell wall of a lignocellulose-based material, whereupon there forms in the surface structures of the material a water-repellent film which prevents the penetration of water molecules into the macrostructure of the lignocellulose-based material.

It has been observed that the dimensional stability of wood is thereby improved. As the moisture content of wood decreases, the conditions for action and the effects of external factors, such as fungi, are weakened. The present invention aims at controlling the moisture content of lignocellulose-based materials in such a manner that the transfer of ambient moisture into the wood cell wall is prevented. It has been observed, unexpectedly, that a very good wood preservation effect is achieved by combining such a hydrophobification treatment with the above-mentioned wood preservation using a complexing agent as the active component (as a fungicide-like agent).

10

The moisture content of the wood material is crucially important for the growth and propagation of microorganisms. Decay fungi require relatively high moisture contents in the substrate, water at minimum 30 % of the dry weight of the wood. This moisture content causes saturation of wood cell walls with water and the formation of a free water film in the cell cavity. The prevention of the transfer of water into the cell wall leads to a situation in which the moisture requirements of decay fungi are not fulfilled, and the growth and propagation of fungi are not possible. At the same time, hydrophobification agents are surprisingly effective in binding complexing agents to wood.

20 More specifically, the method according to the invention is mainly characterized in what is stated in the characterizing part of Claim 1.

The wood preservative composition according to the invention for its part is characterized in what is stated in the characterizing part of Claim 9, and the method according to the invention for controlling the moisture content of a lignocellulose-based material is characterized in what is stated in the characterizing part of Claim 11.

Considerable advantages are gained by means of the invention. Thus, by means of the invention the resistance of wood material to damage caused by microorganisms can be improved without the use of conventional fungicides, or the amount of fungicide required for inhibiting rot in wood can be lowered significantly.

30

The method according to the invention is suited for all lignocellulose-based products (e.g. sawn timber, plywood, chipboards, and various wood composites). The method according to the invention is used in a treatment combination aimed at improving the biologic
5 efficacy of the treatment (e.g. EDTA + hydrophobification treatment). In principle, the hydrophobification treatment is also suited for decreasing the amount of fungicides (e.g. conventional impregnant + hydrophobification treatment). A lignocellulose-based material can be treated by various pressure impregnation methods, application and spraying methods, and immersion methods.

10 Water immersion/drying tests have shown that the hydrophilicity and dimensional instability of wood treated with combination solutions is clearly less than that of untreated wood. An EDTA addition would also seem to enhance the effect of siloxane, since the ASE values of specimens treated with combination solutions are many times the values
15 obtained using a 5 % siloxane solution. When the cycling is repeated, the ASE values usually increase by degrees, which is often due to the fact that the dimensional instability of the control specimens increases strongly as cycling progresses.

When meeting the property requirements according to the invention, the compound
20 improving water repellence penetrates into the cell wall and becomes there unwashable or difficult to wash out (a compound which either forms covalent bonds or is polymerizable). Furthermore, the compound is preferably emulsifiable in water.

The results obtained in connection with the invention give reason to assume that by the
25 combining of a complexing agent and liquid siloxane (e.g. EDTA and SISW) it is possible to obtain a product competitive with the currently used wood preservative products, particularly those aimed at class AB.

The invention will be described below in greater detail with the help of a detailed
30 description, with reference to the accompanying drawings, wherein

Figure 1 depicts the contact angles of water as a function of time on wood surfaces (surface parallel to the radius) treated with chelator-siloxane combination solutions;

Figure 2 depicts, with the help of a bar diagram, the differences in the dry volumes of the wood specimens before and after impregnation;

5 Figure 3 depicts, in the form of a bar diagram, the effect of compounds improving water repellence on the dimensional stability of wood;

Figure 4 depicts the decay preventing efficacy of a combination treatment against rot caused by *Poria placenta*;

10 Figure 5 depicts, with the help of a graph, the (washed) anti-rot efficacy of combination treatments;

Figure 6 depicts, with the help of a graph, the anti-fungus efficacy of chelator-siloxane combinations, and

Figure 7 depicts, with the help of a bar diagram, the anti-rot efficacy of the combination treatments in an earth pot test simulating ground contact.

15

By "non-desirable reactions" of microorganisms is meant in the present applications primarily the damage and decay of wood caused by fungi and molds. The decay of wood, i.e. a substantial weakening of its strength properties, is mainly attributable to decay fungi, which include, for example, the above-mentioned brown-rot fungi and white-rot fungi.

20 Damage (i.e. discoloration) to wood is caused, among others, by the above-mentioned blue-stain fungi and mold fungi. However, the weight loss caused by these is insignificant.

The invention can be used for protecting timber from the non-desirable reactions of all of the above-mentioned microorganisms

25

Within the framework of the present invention, the term "complexing agent" (i.e. "chelator") denotes a substance capable of binding bi- or trivalent cations into insoluble or soluble complexes.

30 Complexing agents can be divided into inorganic and organic compounds. Inorganic complexing agents are various cyclic and linear phosphate compounds, for example,

polyphosphates such as sodium polyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, STPP). The most important organic complexing agents are aminocarboxylic acids and their salts having acetic acid as the acid part (some examples to be mentioned are ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA), n-hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), diethylenetriaminepenta-
5 acetic acid (DTPA), nitroloacetic acid (NTA), ethylenediamine-di-(o-hydroxyphenylacetic acid) (EDDHA), diethanolglycine (DEG) and ethanoldiglycine (EDG), and salts thereof, in particular alkali metal salts, hydroxy acids (gluconic acid, glucoheptonic acid and other saccharic acids such as β -glucoisosaccharic acid, α -isosaccharic acid, tartaric acid, maleic acid, and citric acid) and salts thereof, and organophosphates having phosphoric acid as the
10 acid part (examples to be mentioned include aminotrimethylenephosphonic acid (ATMP), 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP), ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid (EDTMP), diethylenetriaminepentamethylenephosphonic acid (DTPMP), and salts thereof.

15 In the invention it is also possible to use metal-binding phenolates or cathecolates, such as biologic chelators, siderophores, produced by microorganisms. Siderophores are microorganism-produced complexing agents which bind metal ions of the substrate, in particular iron, for the use of the organism. It has been observed that certain siderophores produced by fungi (*Trichoderma sp.*) or bacteria (*Pseudomonas sp.*) have an effect
20 inhibiting the growth of other microorganisms, which is based on a strong affinity of siderophores to the iron in the substrate.

According to a preferred embodiment of the invention, the complexing agent used is aminocarboxylate or aminocarboxylic acid, most preferably aminotetracarboxylates or
25 aminotetracarboxylic acids. In the examples presented below there are used ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) and salts thereof (ethylenediaminetetra-acetates), which have proven to be especially effective in the method according to the invention. The suitable salts of EDTA include alkali metal salts, in particular sodium salts: Na_2 -EDTAc and Na_4 -EDTAc.

In the following description, reference is made in particular to EDTA. It should be noted, however, that other complexing agents behave in a corresponding manner, and the invention is not limited specifically to EDTA.

5 In connection with the invention, wood material (includes wood, various wood products and wood composite products) is treated with hydrophobification compounds. The action of hydrophobification compounds is based on their molecular structure, wherein there is a hydrophilic end at one end of the molecule and a hydrophobic one at the other. The hydrophilic end of the compound favors an aqueous phase (e.g. the hydrophilic OH groups
10 of the wood cell wall) and the hydrophobic end favors an oil phase. i.e. it repels water. Typical compounds described above include various siloxanes and their derivatives, acid anhydride derivatives containing a hydrophobic carbon chain, and various fluoroalkyl polymer derivatives (e.g. polytetrafluoroethylene). Examples to be mentioned of the usable silicon compounds (e.g. siloxane compounds) include those used in, for example, the
15 textile industry, the concrete and masonry industry, and the paper industry (deinking and coating of paper) for hydrophobification purposes.

Suitable silicon polymers, fluorinated polymers, alkylketenedimers and acid anhydrides have been described, for example, in publications JP63176101, JP4070302, JP59033133,
20 EP 0 747 183, WO80/02249, US 4.044.172, 4.404.306. The materials mentioned in these publications are incorporated into the present application by reference.

Particularly preferred compounds include siloxane or corresponding liquid silicon compounds such as polydimethylhydrogensiloxane, polymethylhydrogensiloxane,
25 polydimethoxysiloxane, aminofunctional polydimethoxysiloxane, modified reactive polysiloxane, modified oligomeric siloxane, oligomeric siloxane, dimethylsiloxane, and phenylmethylpolysiloxane.

In this specification, reference is made in particular to the product SISW siloxane, which
30 represents a preferred embodiment. The compound concerned illustrates generally the

silicon compounds usable in the invention, and the intention is not to limit the invention to it.

In the present invention it has been shown that the decay preventing efficacy of EDTA and SISW can be improved with a mixture formulated from these active agents. The mixing of the compounds further results in that the required efficacy against decay is arrived at by using lower concentrations than if individual active agents were used.

Na₂-EDTA and SiSW siloxane form a mixture with which sapwood of pine can easily be vacuum impregnated. In our tests we have observed that a mixture containing 1 % of Na₂-EDTA and 3 % of SiSW siloxane is very effective against decay caused by *P. placenta*. Even after a leaching, the active agent mixture remains in the cellular system in an amount sufficient to prevent a weight loss (<3 % weight loss). A comparison of the efficacy against decay of a 1 % Na₂-EDTA-3 % SISW mixture with the decay preventing efficacy of individual Na₂-EDTA and SISW siloxane showed that the mixture enhances the efficacy of the individual active agents. At the concentration used in the test, neither active agent alone provides sufficient action against decay (weight loss less than 3 %) after leaching.

In general the amount of complexing agent is approx. 0.1 – 100 kg, preferably approx. 1 – 30 kg, especially preferably approx. 1.5 – 20 kg of complexing agent/m³ of dry wood. The amount of a silicon/siloxane compound is within a corresponding range, i.e. approx. 0.1 – 100 kg/m³ of dry wood. Wood or a corresponding lignocellulose-based material can be treated separately with a complexing agent and a hydrophobification agent, either first with a complexing agent and then with a hydrophobification agent, or *vice versa*, or the material can be treated with solutions of both agents simultaneously. The material may be dried between the treatments. Especially preferably a lignocellulose-based material is treated with a mixture of a complexing agent and a hydrophobification agent, the mixture containing 0.01 – 30, preferably approx. 0.1 – 20, especially preferably 0.5 – 10 % by weight of complexing agent and 0.01 – 40, preferably approx. 0.1 – 30, especially preferably 0.5 – 10 % by weight of hydrophobification agent.

Timber can be impregnated with an agent improving water-repellence by any method known *per se*, for example, by pressure, vacuum, vacuum+pressure impregnation, immersion treatment, application treatment or spray treatment. For example, according to one option, timber is impregnated with a hydrophobification compound in a vacuum of approx. 10 – 95 %, preferably approx. 70 – 90 % vacuum (duration of the treatment approx. 10 min – 5 h, preferably approx. 30 min – 2 h). Thereafter any excess treatment solution is removed, which can be carried out first at normal pressure and thereafter at lowered pressure, whereafter the pressure is raised to an overpressure of approx. 2 – 20 atm, preferably to a value of approx. 5 – 15 atm.

10

Timber can be impregnated with a hydrophobification agent by an immersion treatment. The last-mentioned option can be carried out simply, for example, by immersing the timber to be treated (e.g. sawn timber) in a vat containing a hydrophobification agent. In the immersion treatment there is used a maximally saturated complexing agent solution, in which case the treatment time in the impregnation step is approx. 1 min – 5 h. The time required by the immersion treatment of fresh sawn timber is typically approx. 30 min – 2 h.

15

The model compounds tested penetrate the cell wall and form therein, with the reactive compounds of the cell wall, stable combinations which do not washout or which wash out with difficulty. In the surface structures of wood material treated with hydrophobification compounds there is formed a water-repellent film, which slows down the penetration of water molecules into the macro-structure of the wood material. In other words, the lignocellulose-based material has a water-repellent film which entirely or in part prevents the passage of ambient moisture into the wood cell wall.

20

25

When penetrating into the cell wall, the hydrophobification compounds cause swelling of the cell wall structures and combine with hydrophilic groups therein, whereupon ambient water molecules either will not have room in the cell wall structures or will not find free bonding surfaces. The moisture balance of the cell wall structures of a wood material treated with hydrophobification compounds drops to a level (water = 30 % of the dry weight

30

of wood) which is insufficient for the growth and propagation of fungi. Thus the treatments also prevent the wood strength weakening caused by decay fungi.

The causes of the improved efficacy against decay of the EDTA-siloxane mixture are at present not known precisely. It is possible that the compounds react with each other, forming a complex which retains and also promotes those properties of the treatment required for decay preventing action.

The following non-limiting examples describe the invention in greater detail.

The following substances were used in the examples:

Siloxane: Perlit SISW (Bayer AG, polydimethyl hydrogen siloxane)

EDTA: Na₂EDTA (Akzo, Basf)

EXAMPLE 1

Efficacy of combination treatment in preventing the wetting of a wood surface

The indicator used for water-repellence of a surface is the shape of a drop of water dropped on the surface concerned, i.e. the angle between the drop and the base (contact angle): the greater the angle, the more water-repellent the base. When wood is rendered water-repellent, the penetration of water into the cell structure of the wood is substantially slowed down.

Contact angle measurements were carried out on wood surfaces which had been treated with a siloxane derivative and a combination mixture of a chelator and siloxane. 5-percent (siloxane) and 3-percent (chelator) treatment solutions were prepared from the base solutions of the compounds. Specimens of pine sapwood (20 x 20 x 5 mm) were vacuum impregnated with the treatment solutions, whereafter the specimens were oven dried (103 °C, 24 h). The effect of the treatments on the water-repellence properties of the wood surface was investigated by determining the contact angles of distilled water on the radially

cut surfaces of the specimens. Before the measurements the specimens had been stabilized under a relative humidity of 65 %.

Figure 1 depicts the contact angles of water as a function of time on wood surfaces (radial surface) treated with chelator-siloxane combination solutions. The controls were wood
5 treated with water and wood treated with a siloxane solution. The contact angle measurements showed that treatments with the chelator-siloxane combination improved the water-repellence of wood. The water-repellence values of the wood surface obtained with the combination treatment are better than the values obtained with a treatment with
10 siloxane alone.

Example 2

Penetration into wood cell wall of compounds in combination treatment

15 The penetration of compounds into the cell wall of wood is indicated by expansion of the wood, i.e. a greater dry volume of the wood after impregnation than before impregnation. In order to determine the change in the dry volume of the wood, the precise dimensions of pine sapwood specimens (21 x 21 x 5 mm) were measured oven dry before the impregnations and, further, oven dry after the impregnations.

20 Figure 2 shows the differences in the dry volumes of the wood specimens before and after impregnation. The dry volume of wood impregnated with water (control) is smaller after the impregnation than before the impregnation, i.e. substances are leached out from the cell wall.

25 On the basis of the results, the siloxane-chelator mixture penetrates into the cell wall.

Example 3***Effect of combination treatment on dimensional stability of wood***

- The interaction of the hydrophilic groups in the cell wall with molecules other than water molecules results in a decrease of bonding sites available to water molecules. The improvement of the dimensional stability of wood under the effect of impregnation treatments is an indication of the penetration, into the cell wall of the wood, of the compound used for the impregnation and, to a certain degree, also of its bonding thereto.
- The effect of hydrophobification compounds on the hydrophilicity and dimensional stability of pine sapwood was investigated with tests known as water immersion/drying tests. Pine specimens (21 x 21 x 5 mm) were vacuum impregnated with siloxane and with a chelator-siloxane combination. After drying subsequent to the impregnation, the dimensions of the specimens were measured. Thereafter the wood specimens were vacuum impregnated with water and the dimensions of the specimens were measured while they were wet and also after oven drying. Impregnation with water and drying, as well as the measurements, were repeated.

- Dimensional stability is expressed using so-called ASE values, which are obtained from the following calculation formulae:

- $$ASE (\%) = 100 \times (S_c - S_t) / S_c$$
, where S_c is the volume swelling coefficient of the control sample and S_t is the volume swelling coefficient of the treated specimens. $S(\%) = 100 \times (V_w - V_d) / V_d$, where V_w is the volume of wood impregnated with water and V_d is the volume of oven dry wood.

Positive ASE values are an indication that there is less hydrophilicity and dimensional instability in the treated specimens than in the control specimens.

In Figure 3, the effect of hydrophobification compounds on the dimensional stability of wood is examined. The dimensional stability of the specimens was calculated in 2-3 successive water immersion/drying cycles.

- 5 The water immersion/drying tests indicated that the hydrophilicity and dimensional instability of wood treated with the combination solutions is clearly less than that of untreated wood. The adding of a chelator would also appear to enhance the effect of siloxane, since the ASE values of specimens treated with the combination solutions were many times the values obtained with 5-percent siloxane solutions.

10

Example 4

Efficacy of combination treatment against decay caused by brown-rot fungus in accelerated test conditions according to standard EN 113

- 15 Treatments with a combination made up of a metal chelator and a siloxane derivative were selected for treatments according to the invention.

Of the compounds being tested, 3- and 5-percent working solutions were prepared from siloxane, and in the combination the chelator content was 1-2 percent and the siloxane content ranged from 2.5 to 5 percent. Pine sapwood specimens (15 x 15 x 5 mm) were vacuum impregnated with impregnation solutions. After impregnation, some of the specimens were exposed to a washing test of 4 days. An accelerated rotting test, modified according to the EN 113 standard, was performed on the test specimens. The test fungus selected was brown-rot fungus *Poria placenta*. The rotting test lasted for 5 weeks.

25

Figure 4 shows the anti-rot efficacy of the combination treatment against decay caused by *Poria placenta*. The concentration of chelator was 1 % in all of the mixtures used. The siloxane concentration ranged from 1 to 5 %. The controls in the test were untreated controls and specimens treated with 3-percent EDTA and with 5 % siloxane.

30

Figure 5 shows with the help of a graph the anti-rot efficacy of combination treatments (washed). The graph indicates the active agent concentrations required for achieving the less than 3 % weight loss required by EN standards.

- 5 According to the decay test results, the weight loss limit (<3 %) according to the EN standard requirements against decay caused by *Poria placenta* was achieved with an active agent combination wherein the concentration of siloxane was 3 % and the concentration of chelator was 1 %. The amounts absorbed into the wood were in this case approx. 23 kg/m³ for siloxane and approx. 7.5 kg/m³ for chelator.

10

Example 5

Efficacy against mold of combination treatment

- 15 The efficacy of the combination treatment against mold (antifungus efficacy) was tested in a laboratory by the suspension method. For the test, pine sapwood specimens were impregnated with chelator-siloxane combinations wherein the chelator concentration was 1.5 % or 3 %, and the siloxane concentration was 1 % or 2 %. In addition, test specimens were impregnated with chelator alone (1.5 % or 3 %) and with siloxane alone (1 % and 2 %).

20

- The test and control specimens were suspended in a random order in incubation boxes. The relative humidity of the air in the boxes was adjusted by means of water to 95 – 100 %, the test temperature being 20 °C (+/- 2 °C). Before the beginning of the test, a mold fungus suspension was sprayed into the test boxes. The mold suspension contained three mold species thriving well in wood: *Aspergillus versicolor* (E1), *Gladosporium sphaerospermum* (R7) and *Penicillium* sp. (1017). The forming of growth on the surfaces of the test specimens was followed microscopically and visually at 2-week intervals for 10 weeks. The amount of the formed growth was assessed according to a scale of 0 – 5.

- 30 0 = no growth
1 = indications of growth

- 2 = 1 - 10 % of the surface area covered by microbial growth
3 = 10 - 30 % of the surface area covered by microbial growth
4 = 30 - 70 % of the surface area covered by microbial growth
5 = >70 % of the surface area covered by microbial growth

5

The efficacy of the chelator-siloxane combinations against mold is shown in accompanying Figure 6. The combinations used in the test contained 1.5 % or 3 % of EDTA and 1 % or 2 % of SISW siloxane. The controls in the test were untreated controls and specimens treated with 1.5 % or 3 % EDTA and with 1 % and 2 % SISW siloxane.

10

The anti-fungus efficacy of the combination treatment is significantly better than the anti-fungus efficacy of either individual compound in the combination. Pine sapwood treated with the combination treatment did not mold at all during the 10-week exposure to mold.

15 **Example 6**

Efficacy of combination treatment in a soil block test simulating ground contact

A compost soil mixture was prepared for a soil block test (accelerated and modified EN 807) simulating contact with ground. The water binding capacity and moisture content of the soil mixture was adjusted to comply with the EN 807 standard (60 % and 55 %).

20

Pine sapwood specimens (30 x 10 x 5 mm) were vacuum impregnated with a combination mixture wherein the chelator concentration was 3 % and 6 % and the siloxane concentration was 7.5 % and 15 %. The test specimens were rinsed in the normal manner (according to the standard EN 807) after the impregnation. The controls in the test were untreated pine sapwood specimens. The duration of the test was 20 weeks, whereafter the weight loss in the specimens was determined.

25

The decay preventing efficacy of the combination treatments in a soil block test simulating ground contact is depicted in Figure 7.

30

The results obtained from the soil block test simulating ground contact indicate that a combination treatment significantly improves the resistance of treated timber in ground contact conditions.

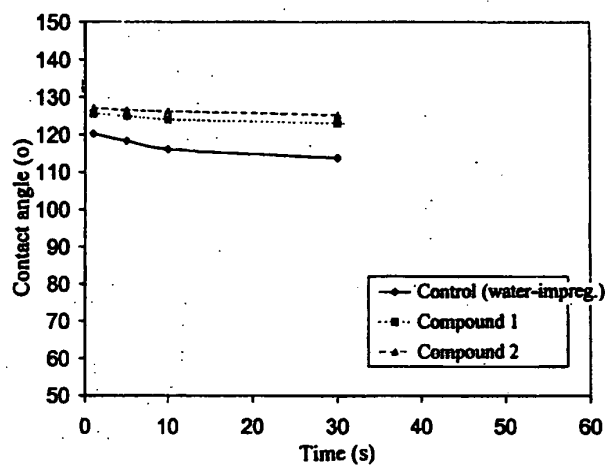
Claims:

1. A method for protecting wood and similar lignocellulose-based materials against decay and molding, **characterized** in that the material is treated with a compound which improves its water-repellence and with a complexing agent capable of binding transition metals.
2. The method according to Claim 1, **characterized** in that the hydrophobification compound used is an agent which is capable of binding covalently or of polymerizing with the reactive compounds in the cell wall of the lignocellulose-based material in order to form in the surface structures of the materials a water-repellent film which prevents the penetration of water molecules into the macro-structure of the lignocellulose-based material.
3. The method according to Claim 2, **characterized** in that the hydrophobification compound used is a siloxane derivative, an acid anhydride derivative containing a hydrophobic carbon chain, or a fluoroalkyl polymer.
4. The method according to any of the preceding claims, **characterized** in that the hydrophobification compound is used at a rate of approx. $0.1 - 30 \text{ kg/m}^3$ of dry wood.
5. The method according to any of the preceding claims, **characterized** in that the amount of complexing agent used is approx. $0.1 - 30 \text{ kg}$, preferably approx. $5 - 20 \text{ kg/m}^3$ of wood.
6. The method according to any of the preceding claims, **characterized** in that the complexing agent used is an organic chelator, in particular an aminopolycarboxylic acid or a salt thereof, a hydroxy acid or a salt thereof, or an organophosphate.
7. The method according to Claim 6, **characterized** in that the complexing agent used is ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA), nitrilotriacetic acid (NTA), n-hydroxyethyl-ethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), diethylenetriaminepenta-acetic acid (DTPA),

ethyldiamine-di-(o-hydroxyphenylacetic acid (EDDHDA), diethanolglycine (DEG) or ethanoldiglycine (EDG), or alkali metal salts thereof.

8. The method according to any of the preceding claims. **characterized** in that sawn
5 timber, plywood, chipboards or various wood composites are treated.
9. A wood preservative composition which contains an effective amount of an agent capable of preventing the growth and propagation of micro-organisms, **characterized** in that it contains 0.01 – 30 % by weight of a complexing agent capable of binding transition
10 metals and 0.01 – 40 % by weight of a compound which improves water-repellence.
10. A lignocellulose-based product treated according to any of Claims 1 – 8.
11. A method for controlling the moisture content of a lignocellulose-based material,
15 **characterized** in that a hydrophobification compound is used which is capable of binding covalently or polymerizes with the reactive compounds in the cell wall of the lignocellulose-based material, whereby there forms in the surface structures of the material a water-repellent film which prevents water molecules from penetrating into the macrostructure of the lignocellulose-based material, and a treatment with EDTA is
20 combined with this treatment.

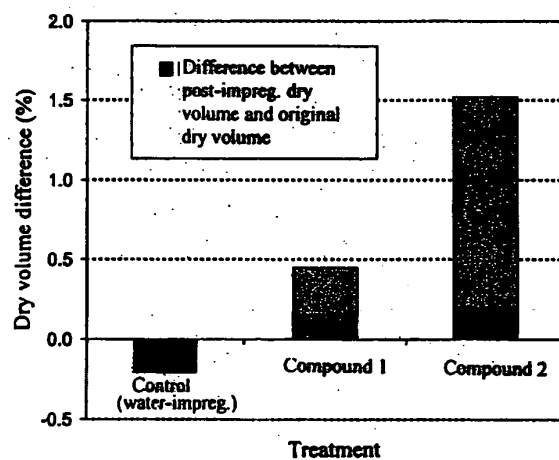
1/4



Compound 1 = siloxane derivative (5 %)

Compound 2 = siloxane-chelator mixture (5 % + 3 %).

Fig. 1



Compound 1 = siloxane derivative

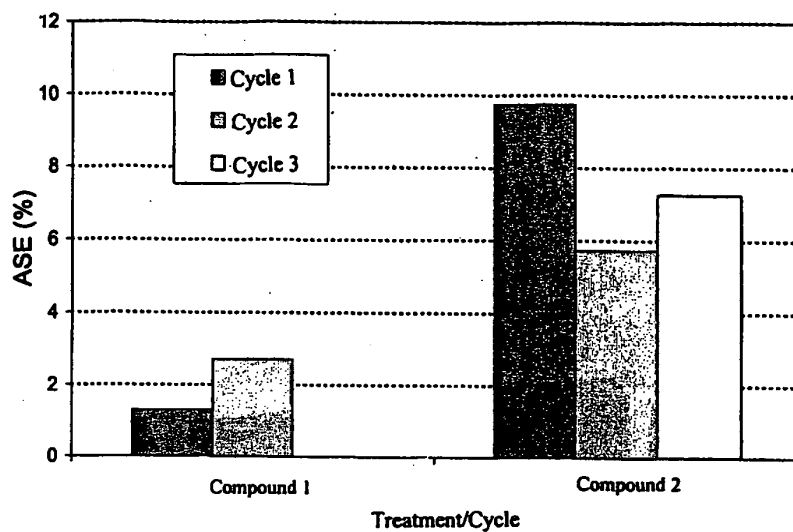
Compound 2 = siloxane-chelator combination.

Fig. 2

IC10 REC'D PC TO 29 MAR 2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/4



Compound 1 = siloxane derivative
Compound 2 = siloxane-chelator combination.

Fig. 3

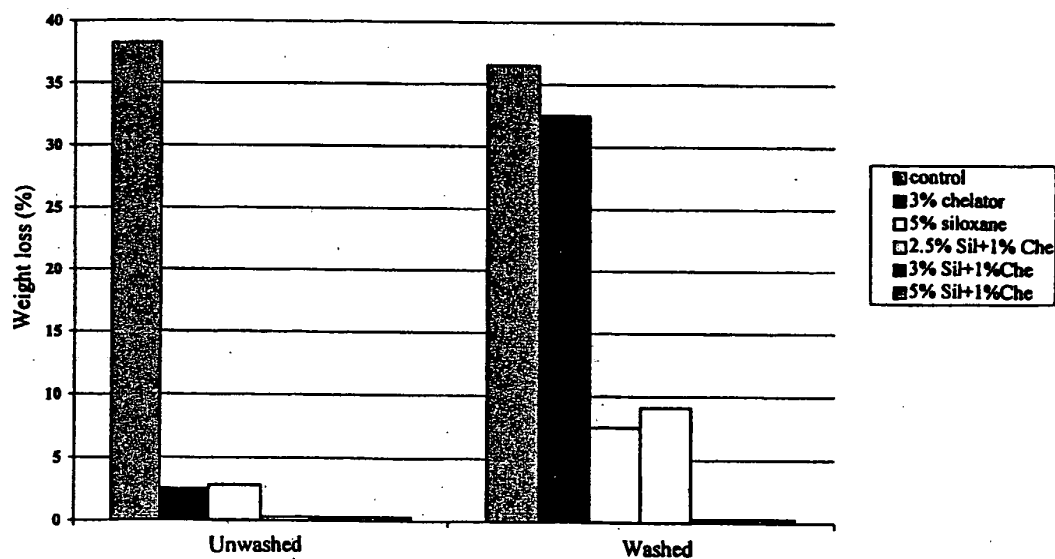


Fig. 4

JC10 Rec'd PCT/PTO 29 MAR 2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/4

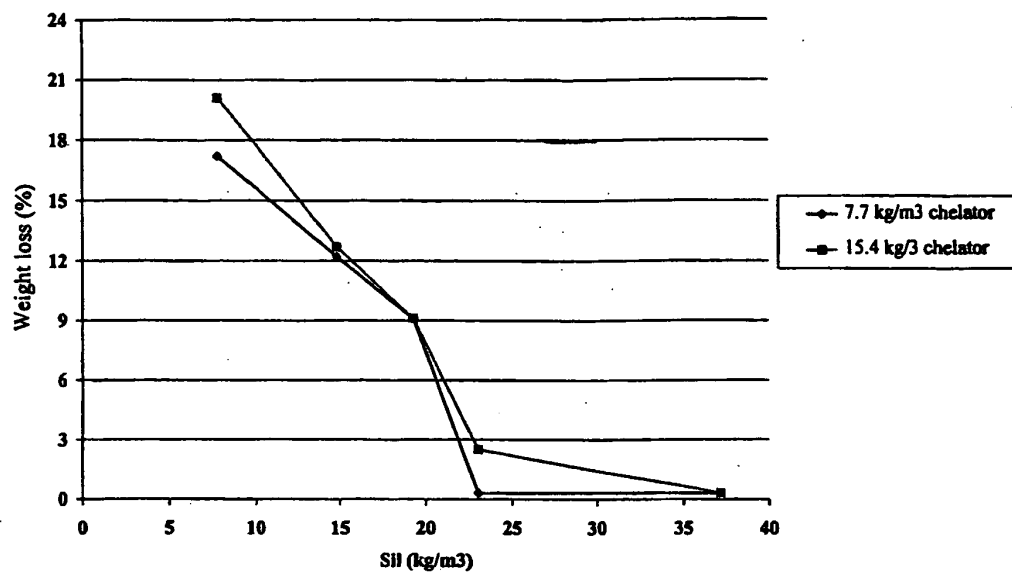


Fig. 5

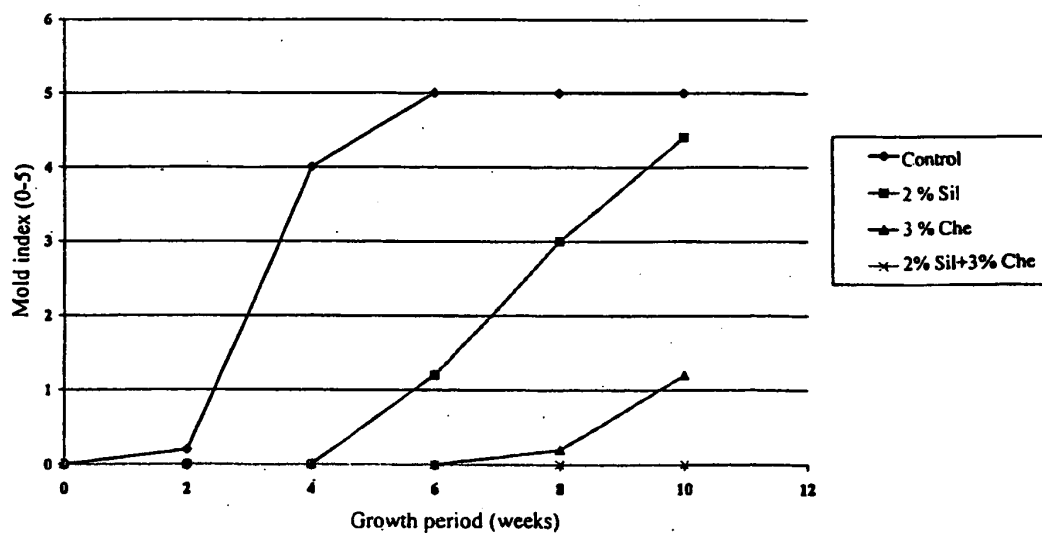


Fig. 6

JC10 Rec'd [REDACTED] PTO 29 MAR 2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/4

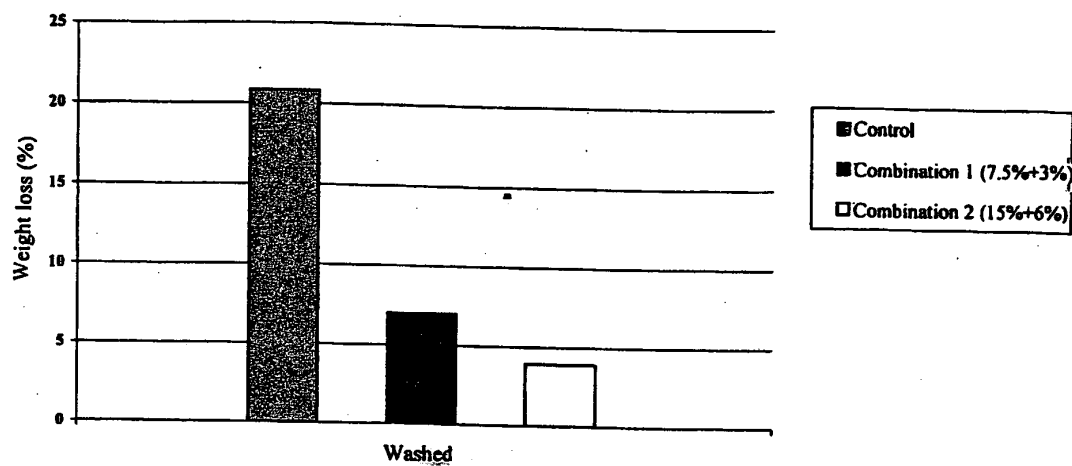


Fig. 7

THIS PAGE BLANK (ISPTO)

RECORD COPY

1/5

PCT REQUEST

VTT 112 PCT

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 02.10.2000 02:58:12 PM

0 0-1	For receiving Office use only International Application No.	PCT/FI 00 / 008 50
0-2	International Filing Date	02 OCT 2000 (02-10-2000)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	The Finnish Patent Office PCT International Application
0-4 0-4-1	Form - PCT/RO/101 PCT Request Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI)
0-7	Applicant's or agent's file reference	VTT 112 PCT
I	Title of invention	METHOD OF PROTECTING WOOD
II II-1 II-2 II-4 II-5	Applicant This person is: Applicant for Name Address:	applicant only all designated States except US VALTION TEKNIILLINEN TUTKIMUSKESKUS Vuorimiehentie 5 FIN-02044 VTT Finland
II-6 II-7 II-8 II-9	State of nationality State of residence Telephone No. Facsimile No.	FI FI +358-9-4561 +358-9-456 7000
III-1 III-1-1 III-1-2 III-1-4 III-1-5	Applicant and/or inventor This person is: Applicant for Name (LAST, First) Address:	applicant and inventor US only RITSCHKOFF, Anne-Christine Isonnevantie 6 FIN-00320 Helsinki Finland
III-1-6 III-1-7	State of nationality State of residence	FI FI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

VTT 112 PCT

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 02.10.2000 02:58:12 PM

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	MAHLBERG, Riitta
III-2-5	Address:	Laurinmäenkuja 4 C 27 FIN-00440 Helsinki Finland
III-2-6	State of nationality	FI
III-2-7	State of residence	FI
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	VIIKARI, Liisa
III-3-5	Address:	Lokkikuja 5 F FIN-00200 Helsinki Finland
III-3-6	State of nationality	FI
III-3-7	State of residence	FI
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name	SEPPO LAINE OY
IV-1-2	Address:	Itämerenkatu 3 B FIN-00180 Helsinki Finland
IV-1-3	Telephone No.	+358-9-68 59 560
IV-1-4	Facsimile No.	+358-9-68 595 610
IV-1-5	e-mail	seppo.laine@selpat.fi

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

VTT 112 PCT

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 02.10.2000 02:58:12 PM

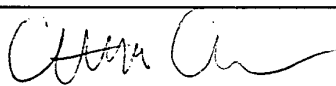
V	D signation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p>AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT</p> <p>EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT</p> <p>EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT</p> <p>OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT</p>
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p>AE AG AL AM AT (patent and utility model) AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CR CU CZ (patent and utility model) DE (patent and utility model) DK (patent and utility model) DM DZ EE (patent and utility model) ES FI (patent and utility model) GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR (patent and utility model) KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK (patent and utility model) SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW</p>
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE

THIS PAGE BLANK (HSPTN)

PCT REQUEST

VTT 112 PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on:02.10.2000 02:58:12 PM

VI-1	Priority claim of arli r nati nal application		
VI-1-1	Filing date	30 September 1999 (30.09.1999)	
VI-1-2	Number	19992103	
VI-1-3	Country	FI	
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1	
VII-1	International Searching Authority Chosen	Swedish Patent Office (ISA/SE)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	5	-
VIII-2	Description	12	-
VIII-3	Claims	2	-
VIII-4	Abstract	1	vtt112pct.txt
VIII-5	Drawings	4	-
VIII-7	TOTAL	24	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
VIII-19	Language of filing of the international application	Finnish	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name	SEPPO LAINE OY	
IX-1-2	Name of signatory	Christoffer Sundman	
IX-1-3	Capacity	Patent Agent	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	02 OCT 2000	(02-10-2000)
10-2	Drawings:		
10-2-1	Received		
10-2-2	Not received		
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application		
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)		
10-5	International Searching Authority	ISA/SE	
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

VTT 112 PCT

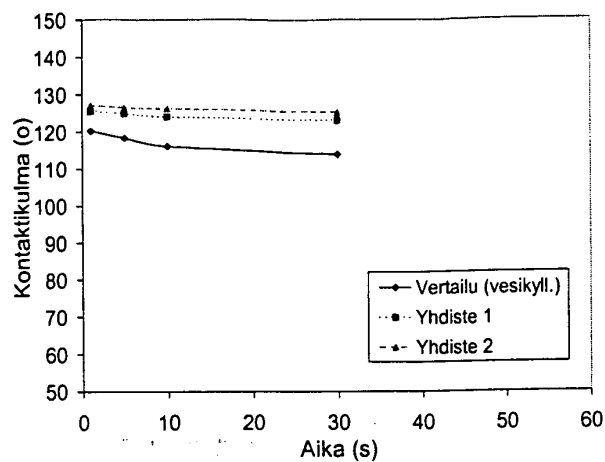
Original (for **SUBMISSION**) - printed on 02.10.2000 02:58:12 PM

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	23 OCT 2000	(23.10.00)
------	---	-------------	--------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)

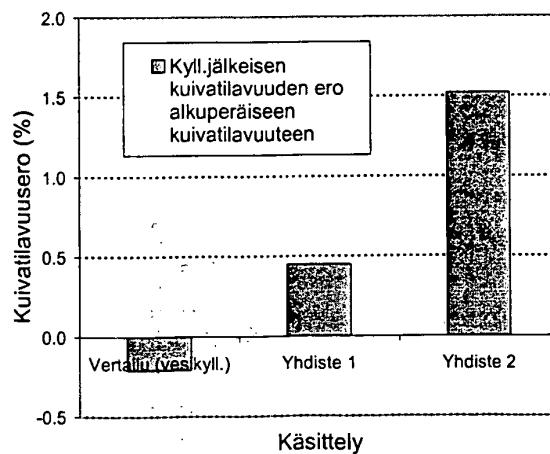
1/4



Yhdiste 1 = siloksaanijohdannainen (5 %)

Yhdiste 2 = siloksaani-kelaattori-seos (5% + 3 %).

Fig. 1



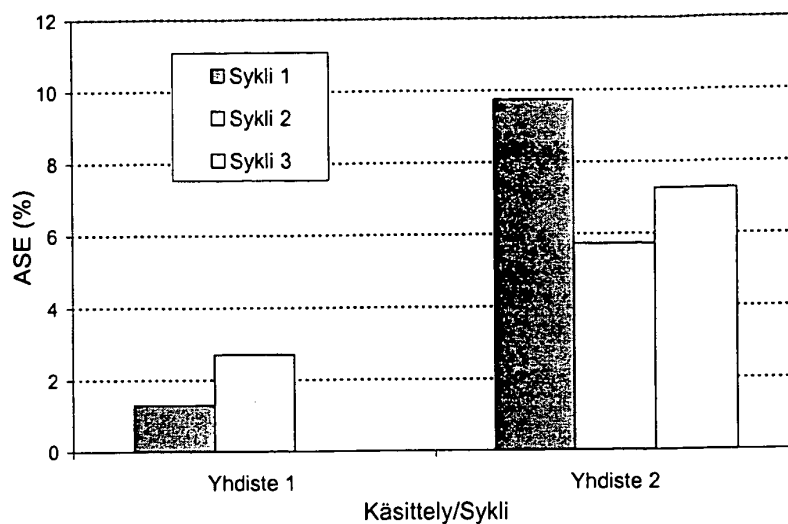
Yhdiste 1 = siloksaanijohdannainen

Yhdiste 2 = siloksaani-kelaattoriyhdistelmä.

Fig. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/4



Yhdiste 1 = siloksaanijohdannainen
Yhdiste 2 = siloksaani-kelaattoriyhdistelmä.

Fig. 3

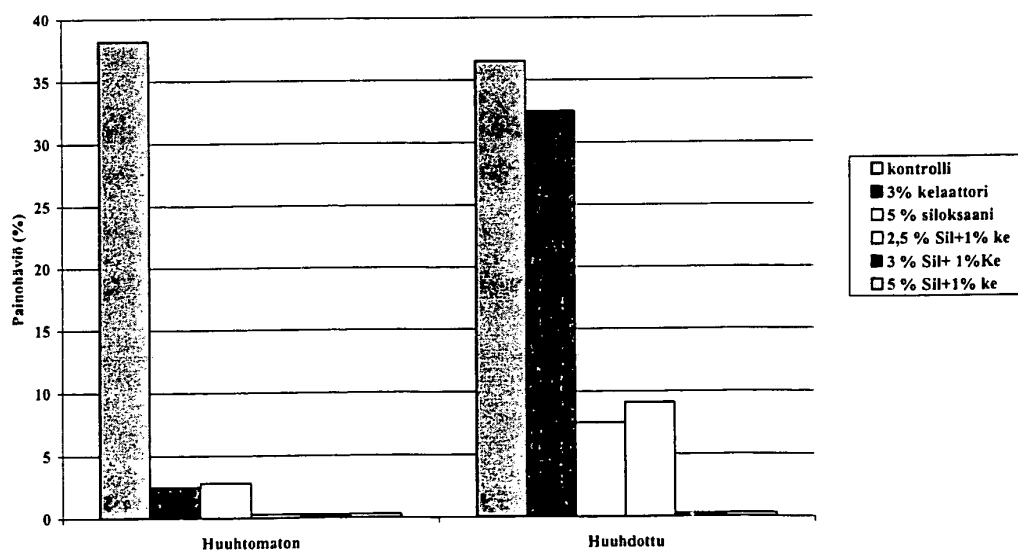


Fig. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/4

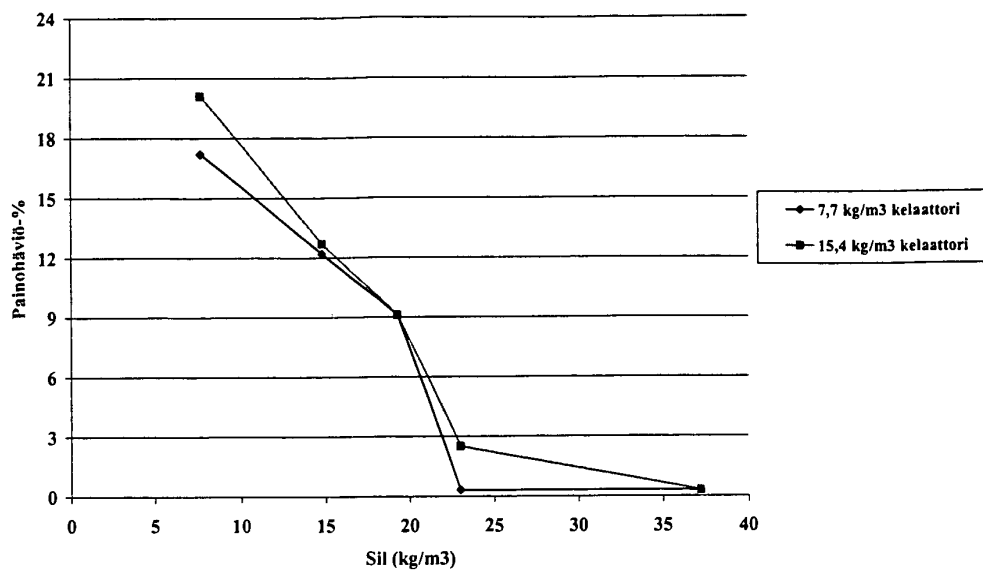


Fig. 5

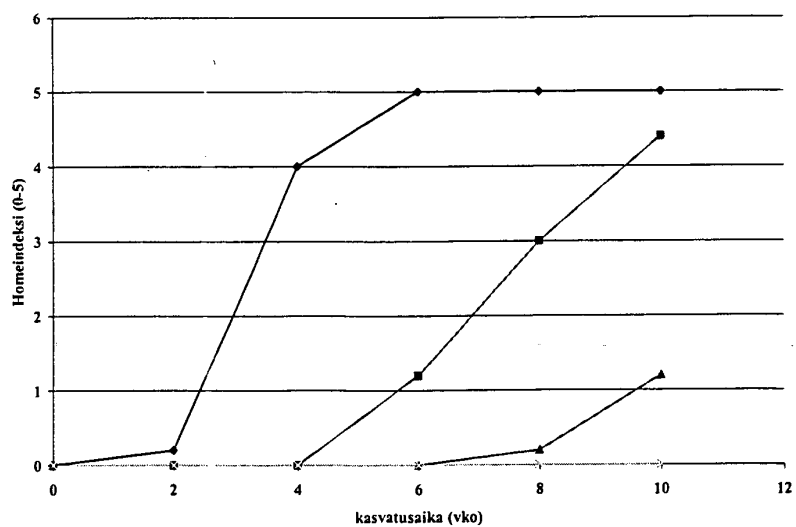


Fig. 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/4

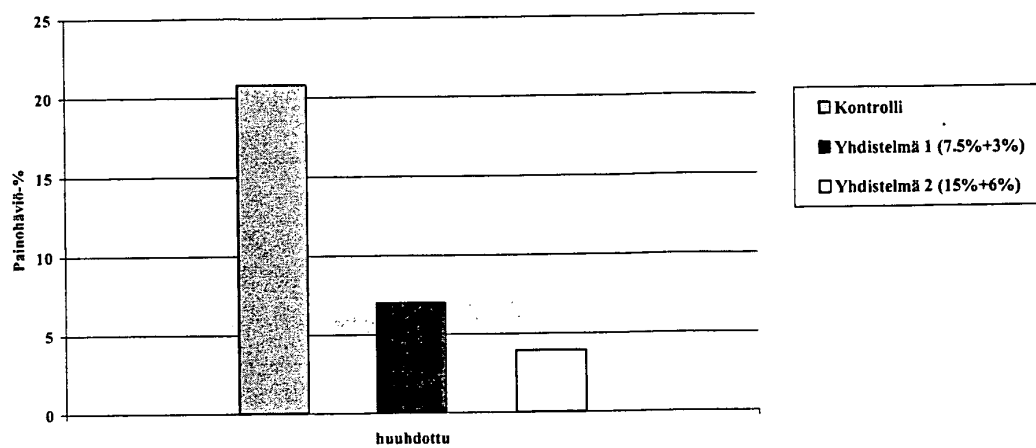


Fig. 7

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Puunsuojausmenetelmä

Esillä olevan keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä puun suojaamiseksi lahoamiselta, homehtumiselta ja sentapaisilta mikro-organismien aiheuttamilta, ei-toivotuilta reaktioilta.

Keksintö koskee myös menetelmää puun vedenhylkivyyden parantamiseksi, menetelmällä valmistettua tuotetta ja sen käyttöä edullisesti puunsuojaukseen ja puun mittapysyvyyden parantamiseen.

10

Lahottajasienet ja eräät muut mikro-organismit käyttävät puun rakennekomponentteja aineenvaihdunnassaan. Ruskolahottajasienet poistavat puusta selluloosaa ja hemiselluloosaa ja valkolahottajasienet hyödyntävät lisäksi myös puun ligniinikomponentteja. Ruskolaholle on tyypillistä puun lujuusominaisuuksien nopea heikkeneminen jo lahoamisen alkuvaiheessa ennen silmin havaittavia muutoksia. Mm. tästä syystä ruskolahottajasienet ovat viileiden ilmastoalueiden pahimpia puutavaran ja puurakenteiden tuhoajia aiheuttaen vuosittain miljardien markkojen suuruisia tappioita.

Puuta suojataan kemiallisesti puuta vaurioittavia mikrobeja vastaan. Perinteiset suojaaineet voidaan jakaa karkeasti kolmeen pääluokkaan: 1) vesipohjaiset kyllästeet, 2) öljypohjaiset kyllästeet ja 3) kreosoottiöljy.

Nykyisiin puunsuoja-aineisiin liittyy huomattavia epäkohtia. Ne sisältävät teholtaan laajavaikutteisia aineita, mistä syystä niiden käyttöönotto edellyttää viranomaisten hyväksynnän. Kyllästeiden tehovaikutus perustuu niin kutsuttuun yleismyrkyllisyyteen, mikä kohdistuu kaikille elollisille organismeille yhteisiin elintärkeisiin aineenvaihdunnallisiin tapahtumiin, joita ovat esim. soluhengitys ja korkeaenergisien yhdisteiden, ATP:n tuotto. Koska kyseessä ovat biologiselta teholtaan laajavaikutteiset yhdisteet, liittyy nykyisten puunsuoja-aineiden käyttöön huomattavia terveydellisiä (esim. karsinogeenit) ja ympäristöllisiä (maaperän ja vesistöjen saastuminen) riskejä. Lisäksi nyt voimassa oleva EU:n biosididirektiivi rajoittaa biosidisten yhdisteiden käyttöä ja kehitystyötä.

FI-patenttijulkaisusta 90951 tunnetaan vaihtoehtoinen puunsuojausmenetelmä, jolla on ratkaistu sahatavaran perinteiseen puunsuojaukseen liittyneet ongelmat. Sanotussa menetelmässä puusta sidotaan kompleksinmuodostajilla ainakin osan niistä metalleista, jotka ovat oleellisia mikro-organismien metabolian kannalta. Puunsuojaus tapahtuu kyllästmällä sinänsä tunnetulla tavalla käsiteltävä puutavara kompleksinmuodostajan liuoksella.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Menetelmän on todettu estävän tehokkaasti lahottajasierien aiheuttamaa lahoa. Lisäksi käsittely esim. EDTA:lla estää eräiden puuta tuhoavien hyönteisten aiheuttamien vaurioiden muodostumista. Moneen kompleksinmuodostajaan, kuten juuri EDTA:han, liittyy kuitenkin se haittapuoli, että yhdiste on huuhtoutuva. Tätä on pyritty estämään monin keinoin,
5 mutta yleensä huonoin tuloksin.

Tämän keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan uusi menetelmä puutavaran, kuten sahatavaran, puukomposiittien, kuten vanerin, lastulevyjen ja kuitulevyjen, ja sentapaisten lignoselluloosa-pohjaisten tuotteiden
10 suojaamiseksi lahoamiselta, homehtumiselta ja vastaavilta mikro-organismien aiheuttamilta tuhoutumis- ja turmeltumisreaktioilta.

Keksinnön mukaisella menetelmällä veden tunkeutumista puun rakenteeseen voidaan rajoittaa käsittelemällä puuta vettähylkivillä yhdisteillä. Niinpä keksinnössä käytetään yhdisteitä, kuten siloksaanijohdannaisia, hydrofobisen hiiliaketjun sisältäviä happoanhydridijohdannaisia tai fluoroalkyylipolymeerejä, jotka kykenevät ainakin osittain tunkeutumaan myös puun soluseinärakenteeseen ja estämään hydroksyyliyhdisteiden ja veden vuorovaikutuksen. Vedenhylkivyyttä parantava yhdiste ilmeisesti sitoutuu kovalenttisesti tai polyme-
15 roituu lignoselluloosapohjaisen materiaalin solun seinän reaktiivisten yhdisteiden kanssa, jolloin syntyy materiaalin pintarakenteisiin vedenhylkivä kalvo, joka estää vesimolekyylien tunkeutumisen lignoselluloosapohjaisen materiaalin makrorakenteeseen
20

On todettu, että tällöin puun mittapysyvyys paranee. Puun kosteuspitoisuuden alentuessa myös ulkoisten tekijöiden, kuten sienten, toimintaedellytykset ja vaikutus puunrakenteeseen heikkenevät. Esillä oleva keksintö tähtää lignoselluloosapohjaisen materiaalin kosteuden hallintaan siten, että ympäröivän kosteuden siirtyminen puusoluseinään estetään. Yllättäen on todettu, että yhdistämällä tällainen hydrofobointikäsittely yllä mainittuun puusuo-
25 jaukseen, jossa aktiivisena komponenttina (fungisidin omaisena aineena) käytetään kompleksinmuodostajaa, päästään erittäin hyvään puunsuojavaikutukseen.

30 Puumateriaalin kosteuspitoisuudella on ratkaiseva merkitys mikro-organismien kasvulle ja leviämiselle. Lahottajasierien vaatimat suhteellisen korkeat kasvualustan kosteuspitoisuudet, vähintään 30 % vettä puun kuivapainosta. Tämä kosteuspitoisuus aiheuttaa puusoluseinien kyllästymisen vedellä ja vapaan vesikalvon muodostumisen soluonteloon. Veden siirtymisen estyminen soluseinään johtaa siihen, että lahottajasierien kosteusvaatimukset eivät
35 täyty ja sienten kasvu ja leviäminen eivät ole mahdollista. Samalla hydrofobointiaineet yllättävän tehokkaasti kykenevät sitomaan kompleksinmuodostajat puuhun.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

- 5 Keksinnön mukaiselle puusuojakooostumukselle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 9 tunnusmerkkiosassa ja keksinnön mukaiselle menetelmälle lignoselluloosapohjaisen materiaalin kosteuden hallitsemiseksi se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 11 tunnusmerkkiosassa.

- 10 Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä keksinnön avulla parannetaan puumateriaalin kestävyyttä mikro-organismien aiheuttamia tuhoja vastaan ilman perinteisten sienimyrkkujen käyttöä tai voidaan merkitsevästi alentaa lahon estämiseen tarvittavaa sienimyrkkymäärää puussa.

- 15 Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu kaikille lignoselluloosapohjaisille tuotteille (esim. sahatavaralle, vanerille, lastulevyille ja erilaisille puukomposiiteille). Keksinnön mukainen menetelmä käytetään käsittely-yhdistelmässä, joissa pyritään parantamaan käsittelyn biologista tehokkuutta (esim. EDTA + vedenhylkivyyksikäsittely). Periaatteessa hydrofobointikäsittely sopii myös sienimyrkkujen määrän vähentämiseen (esim. konventionaalinen kylläste + vedenhylkivyyksikäsittely). Lignoselluloosapohjaista materiaalia voidaan käsitellä erilaisin painekyllästysmenetelmien, sively- ja ruiskutusmenetelmien ja upotusmenetelmän avulla.

- 25 Vesiupotus/kuivaus-kokeet ovat osoittaneet, että yhdistelmäliuoksilla käsitellyn puun kosteuseläminen on selvästi vähäisempää kuin käsittelemättömän puun. EDTA-lisäys näyttäisi myös tehostavan siloksaanin vaikutusta, sillä yhdistelmäliuoksilla käsiteltyjen kappaleiden ASE-arvot ovat moninkertaiset 5 % siloksaaniliuoksella saatuihin arvoihin nähden. Toisettaessa syklitystä ASE-arvot yleensä kasvavat asteittain, mikä johtuu usein siitä, että vertailunäytteiden eläminen lisääntyy voimakkaasti syklityksen edistyessä.

- 30 Keksinnön mukaiset ominaisuusvaatimukset täyttäessään, vedenhylkivyyttä parantava yhdiste on soluseinään tunkeutuva ja siellä huuhtoutumattomaksi tai vaikeasti huuhtoutuvaksi muuttuva (joko kovalenttisia sidoksia muodostava tai polymeroitava yhdiste). Yhdiste on lisäksi mielellään veteen emulgoitavissa oleva.

- 35 Keksinnön yhteydessä saadut tulokset antavat aiheen olettaa, että kompleksinmuodostaja ja nestemäisen siloksaanin (esim. EDTA:n ja SISW:n) yhdistämisellä voidaan aikaansaada tuote, joka on kilpailukykyinen nykyisin käytettävien, etenkin AB-luokkaan suunnattujen puunsuojaustuotteiden kanssa.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen avulla oheisiin piirustuksiin viitaten, jolloin
- kuviassa 1 on esitetty veden kontaktikulmat ajan funktiona kelaattori-siloksaani-yhdistelmäliuoksilla käsitellyillä puupinnoilla (säteensuuntainen pinta);
- 5 kuviassa 2 on pylväsdigrammin avulla esitetty erot puunäytteiden kuivatilavuuksissa ennen kyllästystä ja sen jälkeen;
- kuviassa 3 on esitetty pylväsdigrammin muodossa vedenhylkivyyttä parantavien yhdisteiden vaikutus puun mittapysyvyyteen;
- 10 kuviassa 4 on esitetty yhdistelmäkäsittelyn lahonestotehokkuus *Poria placentan* aiheuttamaa lahoa vastaan;
- kuviassa 5 on kuvaajan avulla esitetty yhdistelmäkäsittelyiden (huuhdottu) lahonestotehokkuus;
- kuviassa 6 on kuvaajan avulla esitetty kelaattori-siloksaani-yhdistelmien homeenestotehokkuus; ja
- 15 kuviassa 7 on pylväsdigrammin avulla esitetty yhdistelmäkäsittelyiden lahonestotehokkuus maakosketusta simuloivassa multapurkkikokeessa.

- Mikro-organismien "ei-toivotuilla reaktioilla" tarkoitetaan tässä hakemuksessa lähinnä
- 20 sienten ja homeiden aiheuttamaa puun turmeltumista ja tuhoutumista. Puun tuhoutumisesta, eli sen lujuusominaisuuksien oleellisesta heikkenemisestä, ovat pääasiassa vastuussa lahottajasienet, joita ovat esim. yllä mainitut ruskolahottajasienet ja valkolahottajasienet. Puun turmeltumista (eli värivikoja) aiheuttavat mm. yllä mainitut sinistäjä- ja homesienet. Näiden aiheuttama painohäviö on kuitenkin merkityksetön.

- 25 Keksintöä voidaan käyttää suojaamaan puutavaraa kaikkien yllä mainittujen mikro-organismien ei-toivotuilta reaktioilta.

- Tämän hakemuksen puitteissa tarkoitetaan käsitteellä "kompleksinmuodostaja" (eli "ke-
- 30 laatinmuodostaja") ainetta, joka kykenee sitomaan kaksi- tai kolmiarvoisia kationeja liukenemattomiksi tai liukeneviksi komplekseiksi.

- Kompleksinmuodostajat voidaan jakaa epäorgaanisiin ja orgaanisiin yhdisteisiin. Epäorgaaniset kompleksinmuodostajat ovat erilaisia syklisiä ja lineaarisia fosfaattiyhdisteitä,
- 35 esim. polyfosfaatteja, kuten natriumpolyfosfaatti ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, STPP). Tärkeimmät orgaaniset kompleksinmuodostajat ovat aminokarboksyylihapot ja niiden suolat, joissa happosana on etikkahappo (esimerkkeinä mainittakoon etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA), n-hydroksietyyli-etyleenidiamiinitrietikkahappo (HEDTA), dietyleenitriamiini-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

pentaetikkahappo (DTPA), nitriloetikkahappo (NTA), etyleenidiamiini-di-(o-hydroksifenyylietikkahappo) (EDDHA), dietanolidiglysiini (DEG) ja etanolidiglysiini (EDG) sekä näiden suolat, etenkin alkalimetallisuolat, hydroksihapot (glukonihappo, glu-koheptonihappo ja muut sokerihapot, kuten β -glukoisosakkariinihappo, α -isosakka-riinihappo, viinihappo, omenahappo ja sitruunahappo) ja niiden suolat, sekä organofos-
faatit, joissa happo-osana on fosforihappo (esimerkkeinä mainittakoon aminotrimety-
leenifosfonihappo (ATMP), 1-hydroksietylideeni-1,1-difosfonihappo (HEDP), etyleenidi-
amiinitetrametyleenifosfonihappo (EDTMP), dietyleenitriamiinipentametyleenifos-
fonihappo (DTPMP) ja niiden suolat.

Keksinnössä voidaan myös käyttää metalleja sitovia fenolaatteja tai katekolaatteja, kuten mikro-organismien tuottamia biologisia kelaattoreita, sideroforeja. Sideroforit ovat mikro-organismien tuottamia kompleksinmuodostajia, jotka sitovat kasvualustan metalli-ioneja, etenkin rautaa, organismin käyttöön. Eräillä sienten (*Trichoderma sp.*) ja baktee-
rien (*Pseudomonas sp.*) tuottamilla sideroforeilla on todettu olevan toisten mikro-
organismien kasvua ehkäisevä vaikutus, joka perustuu sideroforien voimakkaaseen affi-
niteettiin kasvualustassa olevaan rautaan.

Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan käytetään kompleksinmuodostajana ami-
nokarboksylaattia tai aminokarboksyylihappoa, sopivimmin aminotetrakarboksylaatteja
tai -karboksyylihappoja. Alla esitettävissä esimerkeissä on käytetty etyleeni-diamiinitetra-
etikkahappoa (EDTA) ja sen suoloja (etyleenidiamiinitetra-asetaatteja), jotka ovat osoit-
tautunut erityisen tehokkaiksi keksinnön mukaisessa menetelmässä. EDTA:n sopivia
suoloja ovat alkalimetallisuolat, etenkin natriumsuolat: $\text{Na}_2\text{-EDTAc}$ ja $\text{Na}_4\text{-EDTAc}$.

Seuraavassa selityksessä viitataan etenkin EDTA:han. Todettakoon kuitenkin, että muut
kompleksinmuodostaja käyttäytyvät vastaavalla tavalla, eikä keksintöä ole rajoitettu juuri
EDTA:han.

Keksinnön yhteydessä puumateriaalia (sisältää puun, erilaiset puutuotteet ja puukomposiit-
tituotteet) käsitellään vedenhylkivyyttä parantavilla yhdisteillä. Vedenhylkivyyttä paranta-
vien yhdisteiden toiminta perustuu niiden molekyyliarakenteeseen, jossa molekyylin toises-
sa päässä on hydrofiilinen ja toisessa hydrofobinen pää. Yhdisteen hydrofiilinen pää suosii
vesifaasia (esim. puusoluseinän hydrofiiliset OH-ryhmät) ja hydrofobinen pää suosii öljy-
faasia eli hylkii vettä. Tyypillisiä edellä kuvattuja yhdisteitä ovat esim. erilaiset siloksaanit
ja näiden johdannaiset, hydrofobisen hiiliketjun sisältävät happoanhydridijohdannaiset ja
erilaiset fluoroalkyylipolymeerijohdannaiset (esim. polytetrafluorieteeni). Esimerkkeinä
käytettävistä piiyhdisteistä (esim. siloksaaniyhdisteistä) mainittakoon ne, joita käytetään

THIS PAGE BLANK (USPTO)

esim. tekstiiliteollisuudessa, betoni ja kiviteollisuudessa, paperiteollisuudessa (paperin siistaus ja pinnoitus) hydrofobointitarkoituksiin.

- 5 Sopivia silikonipolymeerejä, fluorattuja polymeerejä, alkyyliketeenidimeerejä ja happoanhydridejä on kuvattu esim. julkaisuissa JP63176101, JP4070302, JP59033133, EP 0 747 183, WO80/02249, US 4.044.172, 4.404.306. Näissä julkaisuissa mainitut aineet sisällytetään tähän hakemukseen viitteenomaisesti.

- 10 Erityisen edullisia yhdisteitä ovat siloksaani tai vastaavat, nestemäiset silikoniyhdisteet, kuten polydimetyylivetysiloksaani, polymetyylivetysiloksaani, polydimetoksisiloksaani, amino-funktionaalinen polydimetoksisiloksaani, modifioitu reaktiivinen polysiloksaani, modifioitu oligomeerinen siloksaani, oligomeerinen siloksaani, dimetyylisiloksaani ja fenyyli-metyyli-polysiloksaani.
- 15 Selityksessä viitataan etenkin tuotteeseen SISW-siloksaani, joka edustaa edullista sovellutusmuotoa. Kyseinen yhdiste havainnollistaa yleisesti keksinnössä käytettäviä piiyhdisteitä, eikä keksintöä ole tarkoitusta rajata siihen.

- 20 Esillä olevassa keksinnössä on osoitettu, että EDTA:n ja SISW-siloksaanin lahonestotehokkuutta voidaan parantaa näistä tehoaineista muodostetulla seoksella. Yhdisteiden sekoittaminen johtaa lisäksi siihen, että tarvittavaan lahonestotehokkuuteen päästään käyttämällä pienempiä pitoisuuksia kuin jos käytettäisiin yksittäisiä tehoaineita.

- 25 Na_2 -EDTA ja SiSW-siloksaani muodostavat seoksen, jolla voidaan helposti tyhjiökuivata männyn pintapuuta. Kokeissamme olemme voineet todeta, että 1 % Na_2 -EDTA:ta ja 3 % SiSW-siloksaania sisältävä seos tehoaa hyvin *P. placentan* aiheuttamaa lahoa vastaa. Tehoaineseosta pysyy puusolukossa myös huuhtonnan jälkeen riittävästi estämään painohäviön muodostumista (< 3 % painohäviö). Verrattaessa 1 % Na_2 -EDTA-3 % SISW-seoksen lahonestotehokkuutta yksittäisten Na_2 -EDTA:n ja SISW-siloksaanin lahonestotehokkuuteen, voitiin todeta, että seos tehostaa yksittäisten tehoaineiden biologista tehoa. Kumpi-
- 30 kaan tehoaine ei yksinään kokeessa käytetyssä pitoisuudessa anna riittävää lahonestoa (alle 3 % painohäviö) huuhdottuna.

- 35 Yleisesti ottaen kompleksinmuodostajan määrä on noin 0,1 - 100 kg, edullisesti noin 1 - 30 kg, erityisen edullisesti noin 1,5 - 20 kg kompleksinmuodostajaa/ m^3 kuivaa puuta. Silikoni/siloksaaniyhdisteen määrä on vastaavalla alueella, eli noin 0,1 - 100 kg/ m^3 kuivaa puuta. Puu tai vastaava lignoselluloosapohjainen materiaali voidaan käsitellä erikseen kompleksinmuodostajalla ja hydrofobointiaineella, joko ensin kompleksinmuodostajalla ja

THIS PAGE BLANK (USPTO)

sitten hydrofobointiaineella tai päinvastoin, tai materiaalia voidaan käsitellä molempien aineiden liuoksilla samanaikaisesti. Materiaali voidaan kuivattaa käsittelyiden välillä. Erityisen edullisesti lignoselluloosapohjaista materiaalia käsitellään kompleksinmuodostajan ja hydrofobointiaineen seoksella, joka sisältää 0,01 – 30, edullisesti noin 0,1 – 20, erityisen edullisesti 0,5 - 10 paino-% kompleksinmuodostajaa ja 0.01 – 40, edullisesti noin 0.1 – 30, erityisen edullisesti 0,5 - 10 paino-% hydrofobointiainetta.

Vedenhylkivyyttä parantavan aineen imeyttäminen puutavaraan voidaan suorittaa millä tahansa sinänsä tunnetulla tavalla esim. paine-, tyhjiö-, tyhjiö+paine-kyllästyksellä, upotuskäsittelyllä, sively- tai ruiskutuskäsittelyllä. Esim. erään vaihtoehdon mukaan vedenhylkivyyttä parantava yhdiste imeytetään puutavaraan noin 10-95 %:ssa, edullisesti noin 70 - 90 %:ssa tyhjiössä (käsittelyn kesto noin 10 min - 5 h, edullisesti noin 30 min - 2 h). Tämän jälkeen poistetaan ylimääräinen käsittelyliuos, mikä voidaan suorittaa ensin normaali-paineessa ja sitten alennetussa paineessa, minkä jälkeen paine nostetaan noin 2 - 20 atm ylipaineeseen, edullisesti arvoon noin 5 -15 atm.

Vedenhylkivyyttä parantava aine voidaan imeyttää puutavaraan upotuskäsittelyllä. Viimeksi mainittu vaihtoehto voidaan toteuttaa yksinkertaisesti esim. upottamalla käsiteltävä puumateriaali (esim. sahatavara) vedenhylkivyyttä parantavaa yhdistettä sisältävään ammeeseen. Upotuskäsittelyssä käytetään mahdollisimman kylläistä kompleksinmuodostajaliuosta, jolloin imeytysvaiheen käsittelyaika on noin 1 min - 5 h. Tuoreen sahatavaran upotuskäsittelyn vaatima aika on tyypillisesti noin 30 min - 2 h.

Tutkitut malliyhdisteet tunkeutuvat soluseinään ja muodostavat siellä pysyviä ja huuhtoutumattomia tai vaikeasti huuhtoutuvia yhdistelmiä soluseinän reaktiivisten yhdisteiden kanssa. Vedenhylkivyyttä parantavilla yhdisteillä käsitellyn puumateriaalin pintarakenteisiin muodostuu vedenhylkivä kalvo, joka hidastaa vesimolekyylien tunkeutumisen puumateriaalin makrorakenteeseen. Toisin sanoen lignoselluloosapohjaisessa materiaalissa on ympäröivän kosteuden siirtymisen puusoluseinään kokonaan tai osittain estävä vettähylkivä kalvo.

Tunkeutuessaan soluseinään vedenhylkivyyttä parantavat yhdisteet aikaansaavat soluseinärakenteiden turpoamisen ja liittyvät siellä oleviin hydrofiilisiin ryhmiin, jolloin ympäristössä olevat vesimolekyylit eivät joko mahdu soluseinärakenteisiin tai niille ei löydy vapaata sitoutumispintaa. Vedenhylkivyyttä parantavilla yhdisteillä käsitellyn puumateriaalin soluseinärakenteiden kosteustasapaino laskee tasolle (≤ 30 % vettä puun kuivapainosta), joka on riittämätön sienten kasvulle ja leviämiselle. Näin ollen käsittelyt estävät myös lahottajasierien aiheuttaman puun lujuuden heikkenemisen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Syitä, jotka johtavat parantuneeseen EDTA-siloksaaniseoksen lahonestotehokkuuteen ei tunneta tällä hetkellä tarkalleen. On mahdollista, että yhdisteet reagoivat keskenään muodostaen kompleksin, joka säilyttää ja myös edistää käsittelyn lahoneston kannalta tarvittavia ominaisuuksia.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit kuvaavat tarkemmin keksintöä.

- 10 Esimerkeissä on käytetty seuraavia aineita:
Siloksaani: Perlit SISW (Bayer AG, polydimetyylivetysiloksaani)
EDTA: Na₂EDTA (Akzo, Basf)

Esimerkki 1

- 15 *Yhdistelmäkäsittelyn tehokkuus puupinnan kostumisen estämisessä*

Pintojen vedenhylkivyyden mittarina käytetään kyseiselle pinnalle pudotetun vesipisaran muotoa ts. pisaran ja alustan välistä kulmaa (kontaktikulmaa): mitä suurempi kulma, sitä vettähylkivämpi alusta on. Tehtäessä puu vettähylkiväksi saadaan veden tunkeutumista puun solurakenteeseen oleellisesti hidastettua.

Kontaktikulmamittaukset tehtiin puupinnoilla, jotka oli käsitelty siloksaanijohdannaisella ja kelaattorin ja siloksaanin yhdistelmäseoksella. Yhdisteiden kantaliuoksista valmistettiin 5-prosenttiset (siloksaani) ja 3-prosenttiset (kelaattori) käsittelyliuokset. Männyn pintapuunäytteet (20 x 20 x 5 mm) tyhjiökyllästettiin käsittelyliuoksilla, minkä jälkeen näytteet kuivattiin uunissa (103 °C, 24h). Käsittelyjen vaikutusta puupinnan vedenhylkivyyssominaisuuksiin tutkittiin määrittämällä tislatus veden kontaktikulmat näytekappaleiden säteensuuntaisella leikkauspinnalla. Ennen mittauksia näytteet oli tasaannutettu 65 %:n suhteellisessa kosteudessa.

30 Kuviossa 1 on esitetty veden kontaktikulmat ajan funktiona kelaattori-siloksaaniyhdistelmäliuoksilla käsitellyillä puupinnoilla (säteensuuntainen pinta). Vertailuna vedellä ja siloksaaniliuoksella käsitelty puu. Kontaktikulmamittaukset osoittivat, että kelaattori-siloksaani-yhdistelmäkäsittelyt paransivat puun vedenhylkivyyttä. Yhdistelmäkäsittelyllä
35 aikaansaadut puupinnan vedenhylkivyyssarvot ovat pelkällä siloksaanikäsittelyllä saatuja arvoja paremmat.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Esimerkki 2***Yhdistelmäkäsittelyssä olevien yhdisteiden tunkeutuminen puun soluseinään***

- Yhdisteiden tunkeutumisesta puun soluseinään on merkinä puun turpoaminen eli suurempi puun kuivatilavuus kyllästykseen jälkeen kuin ennen kyllästystä. Puun kuivatilavuuden muuttumisen määrittämiseksi, männyn pintapuukappaleiden (21 x 21 x 5 mm) tarkat dimensiot mitattiin uunikuivina ennen kyllästystä ja edelleen uunikuivina kyllästysten jälkeen.
- 5
- 10 Kuviossa 2 on esitetty erot puunäytteiden kuivatilavuuksissa ennen kyllästystä ja sen jälkeen. Vedellä kyllästetyn puun (vertailu) kuivatilavuus on pienempi kyllästykseen jälkeen kuin ennen kyllästystä eli soluseinästä uuttuu pois aineita.

Tulosten perusteella siloksaani-kelaattori-seos tunkeutuu soluseinään.

15

Esimerkki 3***Yhdistelmäkäsittelyn vaikutus puun mittapysyvyyteen***

- Soluseinän hydrofiilisten ryhmien vuorovaikutus muiden kuin vesimolekyylien kanssa johtaa vesimolekyylien sitoutumispaikkojen vähenemiseen. Puun mittapysyvyyden parantaminen kyllästyskäsittelyiden vaikutuksesta on osoitus kyllästykseen käytetyn yhdisteen tunkeutumisesta ja tietyssä määrin myös kiinnittymisestä puun soluseinään.
- 20

- Vedenhylkivyyttä parantavien yhdisteiden vaikutusta männyn pintapuun kosteuselämiseen tutkittiin ns. vesiupotus/kuivaus-kokeilla. Mäntykappaleet (21 x 21 x 5 mm) tyhjiökyllästettiin siloksaanilla ja kelaattori-siloksaaniyhdistelmällä. Kyllästystä seuranneen kuivauksen jälkeen näytteiden dimensiot mitattiin. Tämän jälkeen puunäytteet tyhjiökyllästettiin vedellä ja näytteiden dimensiot mitattiin märkänä ja vielä uunikuivauksen jälkeen. Vesikyllästys ja kuivaus toistettiin mittauksineen.
- 25

30

Mittapysyvyyttä ilmaisemaan käytetään ns. ASE-arvoja, jotka saadaan seuraavista laskukaavoista:

- $ASE(\%) = 100 \times (S_c - S_t) / S_c$, missä S_c on vertailunäytteen tilavuusturpoamakerroin ja S_t on käsiteltyjen näytteiden tilavuusturpoamakerroin. $S(\%) = 100 \times (V_w - V_d) / V_d$, missä V_w on vedellä kyllästetyn puun tilavuus ja V_d on uunikuivan puun tilavuus.
- 35

THIS PAGE BLANK (11SP70)

Positiiviset ASE-arvot ovat osoitus siitä, että käsitellyissä näytteissä tapahtuu vähemmän kosteuselämistä kuin vertailunäytteissä.

5 Kuviossa 3 on tarkasteltu vedenhylkivyyttä parantavien yhdisteiden vaikutusta puun mittapysyvyyteen. Näytteiden mittapysyvyys on laskettu 2-3 peräkkäisessä vesiupotus/kuivaus-syklissä.

Vesiupotus/kuivaus-kokeet osoittivat, että yhdistelmäliuoksilla käsitellyn puun kosteus-eläminen on selvästi vähäisempää kuin käsittelemättömän puun. Kelaattorin lisäys näyttäisi 10 myös tehostavan siloksaanin vaikutusta, sillä yhdistelmäliuoksilla käsiteltyjen kappaleiden ASE-arvot ovat moninkertaiset 5 % siloksaaniliuoksilla saatuihin arvoihin nähden.

Esimerkki 4.

Yhdistelmäkäsittelyn tehokkuus ruskolahottajasienen aiheuttamaa lahoamista vastaan
15 *nopeutetussa EN 113 standardin mukaisissa testiolosuhteissa.*

Keksinnön mukaisiin käsittelyihin valittiin metallikelaattorista ja siloksaanijohdannaisesta koostuvat yhdistelmäkäsittelyt.

20 Tutkittavista yhdisteistä siloksaanista valmistettiin 3- ja 5-prosenttiset käyttöliuokset ja yhdistelmässä kelaattoripitoisuus oli 1-2-prosenttia ja siloksaanipitoisuus vaihteli 2.5 - 5 - prosenttien välillä. Männyn pintapuukappaleet (15 x 15 x 5 mm) tyhjiökyllästettiin kyllästysliuoksilla. Kyllästyksen jälkeen osa kappaleista altistettiin 4 vrk:n mittaiselle huuhton-takokeelle. Koekappaleille suoritettiin nopeutettu lahotuskoe modifioidusti EN 113 stan-
25 dardin mukaan. Testisieneksi valittiin ruskolahottajasieni *Poria placenta*. Lahotuskoe kesti 5 viikkoa.

Kuviossa 4 on esitetty yhdistelmäkäsittelyn lahonestotehokkuus *Poria placentan* aiheutta-maa lahoa vastaan. Kelaattori-pitoisuus on 1 % kaikissa käytetyissä seoksissa. Siloksaani-
30 pitoisuus vaihteli 1-5 % välillä. Kokeen vertailuna ovat käsittelemättömät kontrollit ja 3 % EDTA:lla sekä 5 % siloksaanilla käsitellyt kappaleet.

Kuviossa 5 on kuvaajan avulla esitetty yhdistelmäkäsittelyiden (huuhdottu) lahonestote-hokkuus. Kuvaajassa on osoitettu EN-standardien vaatiman alle 3% painohäviön saavut-tamiseksi tarvittavat tehoainepitoisuudet.
35

Lahotuskoetulosten mukaan EN-standardivaatimusten mukainen painohäviöraja (< 3 %) *Poria placentan* aiheuttamaa lahoa vastaan saavutettiin tehoaineyhdistelmällä, jossa silok-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

saanin pitoisuus oli 3% ja kelaattorin pitoisuus oli 1 %. Puuhun imeytyneet ainemäärät olivat tällöin siloksaanin osalta noin 23 kg/m³ ja kelaattorin osalta noin 7,5 kg/m³.

Esimerkki 5.

5 Yhdistelmäkäsittelyn homeenestotehokkuus

Yhdistelmäkäsittelyn homeenestotehokkuutta tutkittiin laboratoriossa ripustusmenetelmällä. Koetta varten männyn pintapuukappaleita kyllästettiin kelaattori-siloksaani-yhdistelmillä, joissa kelaattori-pitoisuus oli 1,5 % tai 3 % ja siloksaanipitoisuus oli 1% tai 2%. Lisäksi koekappaleita kyllästettiin pelkällä kelaattorilla (1,5 % tai 3%) ja pelkällä siloksaanilla (1% ja 2%).

Koe- ja vertailukappaleet ripustettiin inkubointilaatikoihin satunnaiseen järjestykseen. Laatikoiden ilman suhteellinen kosteus säädettiin veden avulla 95 - 100 %:ksi koelämpötilan ollessa 20° C (+/- 2 °C). Ennen kokeen alkamista koelaatikoihin ruiskutettiin homesienisuspensiota. Homesuspensio sisälsi kolme puussa hyvin viihtyvää homelajia: *Aspergillus versicolor* (E1), *Gladosporium sphaerospermum* (R7) ja *Penicillium* sp. (1017). Kasvuston muodostumista koekappaleiden pintaan seurattiin mikroskooppisesti ja visuaalisesti 2 viikon välein 10 viikon ajan. Muodostuneen kasvuston määrä arvioitiin asteikon 0-5 mukaisesti.

0 =	ei kasvua
1 =	viitteitä kasvusta
2 =	1 - 10 % pinta-alasta mikrobikasvuston peitossa
25 3 =	10 - 30 % pinta-alasta mikrobikasvuston peitossa
4 =	30 - 70 % pinta-alasta mikrobikasvuston peitossa
5 =	> 70 % pinta-alasta mikrobikasvuston peitossa

30 Kelaattori-siloksaaniyhdistelmien homeenestotehokkuus on esitetty oheisessa kuviossa 6. Kokeessa käytetyt yhdistelmät sisälsivät 1,5 % tai 3 % EDTA:ta ja 1% tai 2 % SISW-siloksaania. Kokeen vertailuna ovat käsittelemättömät kontrollit, 1,5 % tai 3 % EDTA:lla ja 1 % ja 2 % SISW-siloksaanilla käsitelty kappaleet.

35 Yhdistelmäkäsittelyn homeenestotehokkuus on merkittävästi parempi kuin kummankaan yhdistelmässä olevan yksittäinen yhdisteen homeenestotehokkuus. Yhdistelmäkäsittelyllä käsitelty männyn pintapuu ei homehtunut lainkaan 10 viikon homealtistuksen aikana.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Esimerkki 6.***Yhdistelmäkäsittelyn tehokkuus maakosketusta simuloivassa multapurkissa.***

5 Maakosketusta simuloivaan multapurkkikokeeseen (nopeutettu ja modifioitu EN 807) valmistettiin kompostimultaseos. Multaseoksen vedensitomiskyky ja kosteus säädettiin EN 807 standardin mukaisiksi (60 % ja 55 %).

10 Männyn pintapuukappaleet (30 x 10 x 5 mm) tyhjiökyllästettiin yhdistelmäseoksella, jossa kelaattorin pitoisuus oli 3 % ja 6 % ja siloksaanin pitoisuus 7.5% ja 15%. Koekappaleita huuhdottiin kyllästyksen jälkeen normaaliin (standardin EN 807 mukaiseen) tapaan. Kokeen kontrolleina ovat käsittelemättömät männyn pintapuukappaleet. Koe kesti 20 viikkoa, jonka jälkeen määritettiin kappaleisiin muodostunut painohäviö.

15 Yhdistelmäkäsittelyiden lahonestotehokkuus maakosketusta simuloivassa multapurkkikokeessa on kuvattu kuviossa 7.

Maakosketusta simuloivasta multapurkkikokeesta saadut tulokset osoittavat, että yhdistelmäkäsittely parantaa merkittävästi käsitellyn puutavaran kestävyyttä maakosketusolosuhteissa.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä puun ja sentapaisten lignoselluloosapohjaisten materiaalien suojaamiseksi lahoamiselta ja homehtumiselta, t u n n e t t u siitä, että materiaalia käsitellään yhdisteellä, joka parantaa sen vedenhylkivyyttä, sekä kompleksimuodostajalla, joka kykenee sitomaan siirtymämetalleja.
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedenhylkivyyttä parantavan yhdisteenä käytetään ainetta, joka kykenee sitoutumaan kovalenttisesti tai polymeroitumaan lignoselluloosapohjaisen materiaalin solun seinän reaktiivisten yhdisteiden kanssa sellaisen vedenhylkivän kalvon muodostamiseksi materiaalin pintarakenteisiin vedenhylkivä kalvo, joka estää vesimolekyylien tunkeutumisen lignoselluloosapohjaisen materiaalin makrorakenteeseen.
10
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedenhylkivyyttä parantavana yhdisteenä käytetään siloksaanijohdannaisia, hydrofobisen hiiliketjun sisältäviä happoanhydridijohdannaisia tai fluoroalkyyli-
15
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedenhylkivyyttä parantavaa yhdistettä käytetään noin 0,1 – 30 kg/m³ kuivaa puuta.
20
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kompleksinmuodostajan käyttömäärä on noin 0,1 - 30 kg, edullisesti noin 5 - 20 kg/m³ puuta.
25
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kompleksinmuodostajana käytetään orgaanista kelatointiainetta, etenkin aminopolykarboksyylihappoa tai sen suolaa, hydroksihappoa tai sen suolaa tai organofosfaattia.
30
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kompleksinmuodostajana käytetään etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA), nitrilotrietikkahappo (NTA), n-hydroksietyyli-etyleenidiamiinitrietikkahappo (HEDTA), dietyleenitriamiinipentaetikkahappo (DTPA), etyleenidiamiini-di-(o-hydroksifenyylietikkahappo (EDDHDA), dietanolidiglysiini (DEG) tai etanolidiglysiini (EDG) tai näiden alkalimetallisuoloja.
35
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään sahatavaraa, vaneria, lastulevyjä tai erilaisia puukomposiitteja.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



9. Puusuojakoostumus, joka sisältää tehokkaan määrän ainetta, joka kykenee estämään mikro-organismien kasvun ja leviämisen, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0.01 – 30 paino-% kompleksinmuodostajaa, joka kykenee sitomaan siirtymämetalleja, ja 0.01 – 40
5 paino-% vedenhylkivyyttä parantavaa yhdistettä.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 8 mukaisesti käsitelty lignoselluloosapohjainen tuote.

11. Menetelmä lignoselluloosapohjaisen materiaalin kosteuden hallitsemiseksi, t u n –
10 n e t t u siitä, että käytetään vedenhylkivyyttä parantavaa yhdistettä, joka kykenee sitoutu-
maan kovalenttisesti tai polymeroituu lignoselluloosapohjaisen materiaalin solun seinän
reaktiivisten yhdisteiden kanssa, jolloin syntyy materiaalin pintarakenteisiin vedenhylkivä
kalvo, joka estää vesimolekyylien tunkeutumisen lignoselluloosapohjaisen materiaalin
makrorakenteeseen, ja tähän käsittelyyn yhdistetään käsittely EDTA:lla.

THIS PAGE BLANK (11/15/2011)

Tiivistelmä:

- 5 Keksintö koskee menetelmää puun ja sentapaisten lignoselluloosapohjaisten materiaalien suojaamiseksi lahoamiselta ja homehtumiselta, jolloin materiaalia käsitellään yhdisteellä, joka parantaa sen vedenhylkivyyttä, sekä kompleksimuodostajalla, joka kykenee sitomaan siirtymämetalleja. Keksinnön avulla puumateriaalin kestävyyttä mikro-organismien aiheuttamia tuhoja voidaan parantaa ilman perinteisten sienimyrkkujen käyttöä. Vedenhylkivyyttä parantava aine sitoo tehokkaasti kompleksinmuodostaja lignoselluloosapohjaiseen materiaaliin ja estää sen huuhtoutumisen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)